

03

Структурные и некоторые электрофизические свойства твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$)

© А.С. Саидов¹, Ш.Н. Усмонов¹, М.У. Каланов², А.Н. Курмантаев³, А.Н. Бахтибаев³

¹ Физико-технический институт им. С.В. Стародубцева АН Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

² Институт ядерной физики АН Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

³ Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави, Туркестан, Казахстан

E-mail: amin@uzsci.net, sh_usmonov@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 7 февраля 2012 г.)

В окончательной редакции 24 июня 2012 г.)

Методом жидкофазной эпитаксии на Si-подложках выращены пленки твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$). Исследованы структурная особенность пленок методом рентгеновской дифрактометрии, температурное поведение вольт-амперных характеристик, спектральная зависимость фототока для гетероструктур $p\text{-Si}-n\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$). Выращенные эпитаксиальные пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) являются монокристаллическими с ориентацией (111) и размерами субкристаллитов 60 nm. В пленке на границах раздела блоков Si и фаз Si-SiO₂, где имеется много узлов с высоким потенциалом, ионы Sn с большой вероятностью замещают ионы Si и способствуют формированию нанокристаллитов Sn с разными ориентациями и, как показывает анализ дифрактограммы, размерами: 8 nm (при ориентации (101)) и 12 nm (при ориентации (200)). Вольт-амперная характеристика гетероструктур $p\text{-Si}-n\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) при малых напряжениях ($V < 0.2$ V) описывается экспоненциальным законом: $J = J_0 \exp(qV/ckT)$, а при больших ($V > 1$ V) — квадратичным законом: $J = (9q\mu_p\tau_p\mu_nN_d/8d^3)V^2$. Эти результаты объясняются дрейфовым механизмом переноса тока в режиме омической релаксации.

1. Введение

Расширение спектрального диапазона фоточувствительности полупроводниковых структур в инфракрасную область является одной из актуальных задач оптоэлектроники. Приборы, работающие в инфракрасной области спектра излучения, разрабатываются на основе объемных и эпитаксиальных слоев твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, кремниевых диодов с барьером Шоттки, гетеропереходов твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, бинарных соединений GaSb, гетеропереходов $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, сверхрешеток напряженных слоев $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$. Среди этих материалов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ имеет более высокие фундаментальные и рабочие характеристики, а также может функционировать при более высоких температурах. Поэтому в настоящее время в детекторах инфракрасного излучения в основном применяется $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Однако он является дорогим материалом. В связи с этим исследование возможности синтеза и фотоэлектрических свойств узкозонных полупроводниковых твердых растворов на основе наиболее изученных и доступных материалов, таких как Ge, Si, Sn, представляет практический интерес. Твердые растворы $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_y$ привлекают внимание исследователей еще и тем, что наличие изовалентной компоненты атомов Sn в кристаллической решетке Ge и Si создает благоприятные условия для управления структурными особенностями, фотовольтаическими, генерационно-

рекомбинационными процессами, а также процессами переноса носителей заряда в этих материалах и структурах на их основе.

Твердые растворы $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ были выращены бимолекулярно-лучевой эпитаксии [1], ионно-лучевой твердофазной эпитаксии [2], жидкофазной эпитаксии из оловянного раствора-расплава [3]. Исследованы фазовые диаграммы состояний систем Si-Sn, Ge-Sn систем [4,5], локальные атомные структуры твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ [6], квантовые точки в сплавах $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$, $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Si}$ [7], механизмы роста квантовых точек Sn в матрице Si [8], оптические свойства алмазоподобных твердых растворов замещения $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ [9]. Исследования технологий получения и физических свойств таких твердых растворов показали их перспективность.

Целью настоящей работы является создание методом жидкофазной эпитаксии твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) на кремниевой подложке, а также исследование структурного совершенства данного материала и электрофизических свойств созданных на его основе гетероструктур $p\text{-Si}-n\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$).

2. Выращивание твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$)

Наш подход к возможности образования твердых растворов замещения на основе Si и Sn связан с усло-

виями образования непрерывных твердых растворов замещения, основанными на молекулярно-статистических и кристаллохимических представлениях. Эти условия предложены в работах [10,11] в виде

$$\Delta z = \sum_{i=1} z_i^m - \sum_{i=1} z_i^n = 0, \quad (1)$$

$$\Delta r = \left| \sum_{i=1} r_i^m - \sum_{i=1} r_i^n \right| \leq 0.1 \sum_{i=1} r_i^m, \quad (2)$$

где z_i^m и z_i^n — валентности, r_i^m и r_i^n — ковалентные радиусы атомов растворяющего m и растворяемого n химического элемента или элементов, образующих молекулы растворяющего и растворяемого соединений соответственно, $i = 1, 2, 3, 4$. Условие (1) предусматривает электронейтральность растворяемых химических элементов или соединений в растворяющем полупроводниковом материале. Оно выполняется, когда растворяемые элементы изовалентны относительно растворяющего полупроводника. Условие (2) предусматривает близость геометрических параметров растворяющего m и растворяемого n соединений, исключающую возникновение значительных искажений кристаллической решетки в твердых растворах. Чем меньше Δr , тем меньше энергия упругих искажений кристаллической решетки и, следовательно, тем больше кристаллическое совершенство твердого раствора и растворимость n в m . Когда различие суммы ковалентных радиусов атомов молекул, образующих раствор, больше 10%, образование твердого раствора замещения этих компонентов незначительно.

Как известно, Si и Sn изовалентны, для них выполняется условие электронейтральности (1): $z_{\text{Si}} = z_{\text{Sn}}$. На рис. 1 представлены тетраэдрические связи твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$. Как видно из этого рисунка, в кристаллической решетке твердого раствора имеются ковалентные связи Si–Sn и Si–Si. Различие суммы ковалентных радиусов атомов этих связей составляет 9.8%,

$$\Delta r = |(r_{\text{Si}} + r_{\text{Si}}) - (r_{\text{Si}} + r_{\text{Sn}})| = 0.23 \text{ \AA}. \quad (3)$$

Следовательно, они удовлетворяют условию образования твердого раствора замещения (2), и $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ представляет собой стабильную фазу. Замещение атомов Si атомами Sn несильно деформирует кристаллическую решетку, однако возможно возникновение локальных микронапряжений ростового характера и небольшой энергии упругих искажений кристаллической решетки.

Твердые растворы $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ выращивались на технологической установке с вертикально расположенным кварцевым реактором. В графитовой кассете реактора закреплялись горизонтально расположенные Si-подложки, отделенные друг от друга графитовыми подпорками. В пространство между двумя — верхней и нижней — подложками заливался жидкий оловянный раствор-расплав

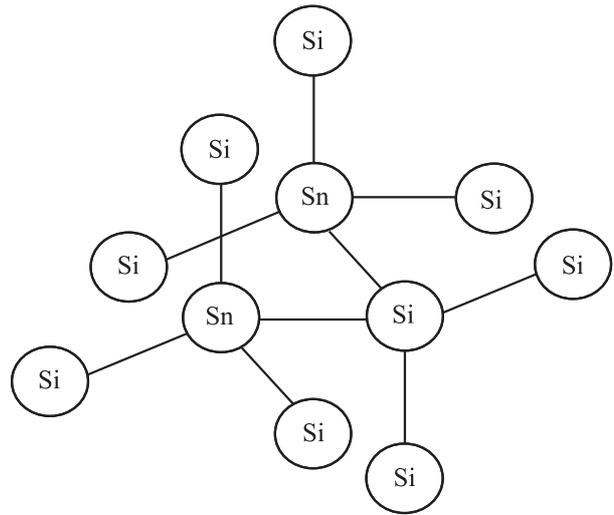


Рис. 1. Пространственная конфигурация тетраэдрических связей атомов твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$.

через боковые прорезы кассеты. Расстояние между верхней и нижней подложками варьировалось в пределах 0.25–2.5 mm с помощью подбора графитовых подпорок разной толщины. Тем самым мы могли регулировать объем жидкого раствора-расплава. Кристаллические совершенные эпитаксиальные слои с зеркальными поверхностями и наилучшими структурными параметрами выращивались при расстояниях между верхней и нижней подложками, равных 1 mm, и скорости принудительного охлаждения подложки $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Подложками служили Si-шайбы с кристаллографической ориентацией (111), диаметром 20 mm и толщиной $\sim 400 \mu\text{m}$, вырезанные из монокристаллического кремния.

Рост твердого раствора осуществлялся из раствора-расплава Sn–Si. Для этого была исследована растворимость Si в Sn. При температурах $< 700^\circ\text{C}$ растворимость Si в Sn незначительна — ниже 0.4 at.%. С ростом температуры до 1000°C растворимость кремния медленно растет, достигая значения 2.2 at.%. В области до 1100°C растворимость растет быстрее, достигая при этом значения 9 at.%. Следовательно, процесс эпитаксии желательно провести при сравнительно высоких температурах (выше 1000°C), при которых растворимость кремния больше 2 at.%. Исходя из термодинамических условий роста твердого раствора мы проводили процесс эпитаксии при различных значениях начала температуры кристаллизации ($900\text{--}1100^\circ\text{C}$). Оптимальным значением температуры начала кристаллизации оказалось 1050°C .

Выращенные пленки имели n -тип проводимости с концентрацией свободных носителей 10^{17} cm^{-3} и холловской подвижностью основных носителей $\sim 538 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ при комнатной температуре. В зависимости от параметров технологического режима толщина выращенных эпитаксиальных слоев составляла от 3 до $50 \mu\text{m}$.

3. Образцы и методики измерения

Для проведения исследований были изготовлены структуры p -Si– n -Si $_{1-x}$ Sn $_x$ путем выращивания эпитаксиального слоя твердого раствора Si $_{1-x}$ Sn $_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) n -типа проводимости с удельным сопротивлением $\sim 0.8 \Omega \cdot \text{cm}$ на Si-подложках p -типа проводимости с удельным сопротивлением $\sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$. При проведении структурных исследований и измерении вольт-амперных характеристик использовались образцы с толщиной эпитаксиального слоя твердого раствора $\sim 20 \mu\text{m}$, а при исследовании спектральных зависимостей фототока $\sim 40 \mu\text{m}$. Омические токосъемные контакты, сплошные с тыльной стороны и четырехугольные с площадью 9mm^2 со стороны эпитаксиального слоя, создавались путем вакуумного напыления ($\sim 10^{-5}$ Торр) серебра.

Химический состав поверхности и скола эпитаксиального слоя Si $_{1-x}$ Sn $_x$ определялся рентгеновским микроанализатором „Jeol“ JSM5910 LV-Japan. Структурные исследования со стороны подложки и пленки были выполнены при 300 К на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (CuK $_{\alpha}$ -излучение, $\lambda = 0.15418 \text{nm}$) по схеме ω – 2θ в режиме пошагового сканирования монохроматором из совершенного кристалла кремния (отражение (111), FWHM = $6.2''$).

Вольт-амперные характеристики гетероструктур p -Si– n -Si $_{1-x}$ Sn $_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) измерялись в темноте при различных температурах (293–453 К) в прямом и обратном направлениях тока при напряжениях смещения от -3 до $+3 \text{V}$. Для этого образцы механически плотно закреплялись на металлическом криостате, который нагревался и откачивался до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Торр. Температура образца регистрировалась отградуированной хромель-копелевой термопарой. Напряжение к образцу подавалось от блока питания Б5-45А и измерялось вольтметром В7-9, а ток, проходящий через полупроводниковую структуру, фиксировался комбинированным прибором Ш-300.

Спектральная зависимость фототока измерялась на установке с кварцевой оптикой и призмным монохроматором фирмы CARL ZEISS JENA (Германия) при комнатной температуре. Измерительная часть установки и образцы были помещены в металлический бокс, который был экранирован от внешних помех и освещения. Источником излучения служила ксеноновая лампа типа ДКСШ-1000, работающая в режиме минимально допустимой мощности, которая обеспечивала световой поток $53\,000 \text{lm}$ и яркость до $12 \cdot 10^3 \text{cd/m}^2$ в центре светового пятна. Излучение лампы при различных длинах волн градуировалось на единичный фотон с помощью термоэлемента РТН-10С с кварцевым окошком, приемным элементом с активной площадью $1 \times 3 \text{mm}$ и чувствительностью 0.98V/W . Фототок исследованных структур измерялся микроамперметром Ф-116/2.

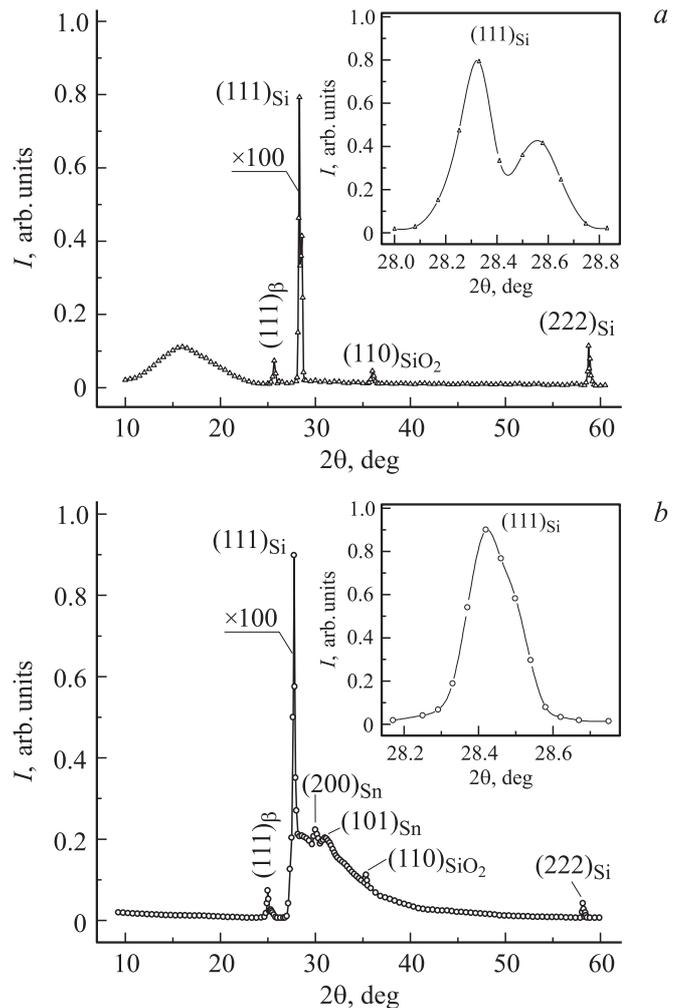


Рис. 2. Рентгенограммы Si-подложки (а) и эпитаксиальной пленки твердого раствора Si $_{0.96}$ Sn $_{0.04}$ (b). На вставках приведены формы структурного рефлекса (111)_{Si} в увеличенном масштабе для Si-подложки (а) и твердого раствора Si $_{1-x}$ Sn $_x$ (b).

4. Экспериментальные результаты и обсуждение

4.1. Структурные исследования твердого раствора Si $_{1-x}$ Sn $_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$). Анализ рентгеновских растровых снимков поверхности и скола эпитаксиального слоя Si $_{1-x}$ Sn $_x$ показал, что распределение компонентов по поверхности однородное, а по толщине пленки содержание Sn меняется монотонно в пределах $0 \leq x \leq 0.04$. Постепенное увеличение мольного содержания Sn по толщине эпитаксиального слоя снижает упругие напряжения, возникающие из-за несоответствия параметров решетки подложки и пленки.

На рис. 2а представлена рентгенограмма подложки из монокристаллического Si, на которой присутствует несколько структурных рефлексов селективного характера над уровнем неупругого фона: интенсивная линия (111)_{Si} с $d_0/n = 0.3128 \text{nm}$ и линия со слабой

интенсивностью $(222)_{\text{Si}}$ с $d_0/n = 0.1546 \text{ nm}$ (где d_0 — межплоскостное расстояние, n — порядковый номер плоскости). Рефлекс (222) является рефлексом второго порядка основного рефлекса (111) , а β -составляющая последнего видна при угле рассеяния $2\theta = 25.83^\circ$. Малая ширина ($\text{FWHM} = 0.0032 \text{ rad}$), максимальная интенсивность ($4 \cdot 10^5 \text{ imp/s}$) и хорошее расщепление (111) -рефлекса по α_1 - и α_2 -излучениям, с соотношениями интенсивностей компонентов, близкими к расчетному $I(\alpha_1) = 2I(\alpha_2)$, свидетельствуют о высоком совершенстве кристаллической решетки подложки (вставка на рис. 2, а). Однако присутствующее на рентгенограмме подложки отражение (222) является „запрещенным“ по правилам отбора и должно отсутствовать в равновесной решетке кремния [12]. Отношение интенсивности этого рефлекса к интенсивности основного составляет $I(222)/I(111) \approx 7 \cdot 10^{-4}$, что больше, чем значение 10^{-4} , соответствующее верхнему пределу статистического (однородного) распределения атомов растворимого вещества (кислорода) в решетке растворителя (кремния) [13]. Это свидетельствует о наличии преципитатов (включений) кислорода в кремнии в аморфной (SiO_x) и кристаллической (SiO_2) форме ростового характера в локально дефектных местах матричной решетки. Широкое диффузное отражение с $d_0/n = 0.5539 \text{ nm}$ ($2\theta = 16^\circ$) обусловлено аморфными наночастицами SiO_2 размером $\sim 1 \text{ nm}$ на поверхности, а слабая селективная линия с $d_0/n = 0.2468 \text{ nm}$ ($2\theta = 36.6^\circ$) соответствует дифракционным отражениям плоскости $\{110\}$ от нановключений с кристаллической решеткой SiO_2 в объеме подложки на границах раздела между блоками. Аморфный слой на поверхности Si вновь образовался с течением времени, так как в процессе получения пленки он снимается химическим травлением. Размер нановключений, определенный по ширине рефлекса (110) по формуле Селякова–Шеррера ($L = 0.94\lambda/(\omega \cos \theta)$, где λ — длина волны излучения, ω — полуширина рефлекса, θ — брэгговский угол), составляет $\sim 9 \text{ nm}$. Отношение удельных объемов элементарных ячеек равно $V(\text{SiO}_2)/V(\text{Si}) \approx 2$. Это означает, что накопленная упругая энергия, связанная с локальным предельным искажением матричной решетки Si, вызванным неоднородным распределением кислорода, расходуется на формирование кварцевых нановключений в объеме подложки. В результате этого процесса на дифракционной картине проявляется „запрещенный“ рефлекс (222) от решетки Si. Слабая интенсивность этого рефлекса свидетельствует о сохранении незначительного локального искажения матричной решетки вокруг сформированного нанокристалла кварца. Если бы кварцевые нанокристаллы не формировались, то предельное искажение матричной решетки вызвало бы предельное уширение основного рефлекса (111) , кратное увеличению интенсивности запрещенного отражения (222) , и существенную модуляцию уровня неупругого фона. Однако фон ровный и соответствует почти неискаженной решетке (рис. 2, а).

На рис. 2, б представлена рентгенограмма эпитаксиального слоя твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, которая существенно отличается от дифракционной картины подложки (рис. 2, а). Анализ рентгенограммы показал, что самый интенсивный селективный рефлекс $(111)_{\text{Si}}$ с $d_0/n = 0.3143 \text{ nm}$ ($2\theta = 28.42^\circ$) обусловлен рассеянием рентгеновских квантов от базовых плоскостей серии $\{111\}$ кремниевой подрешетки пленки и имеет ширину $\text{FWHM} \approx 0.0027 \text{ rad}$. Его β -составляющая $(111)_\beta$ видна при $2\theta = 25.67^\circ$. Интенсивность основного рефлекса (111) пленки на 13% больше, чем интенсивность этой линии для подложки. Это свидетельствует о частичном узловом замещении ионов Si изовалентными ионами Sn в пленке, так как интенсивность рассеяния рентгеновских лучей пропорциональна атомному номеру (z) элементов. Малая ширина основного пика $(111)_{\text{Si}}$ указывает на высокую степень совершенства монокристаллической решетки пленки с ориентацией (111) . Размер субкристаллитов (блоков) пленки, оцененный по ширине данного пика, составляет около 60 nm . Однако форма этого пика синглетная, расщепление по α_1 - и α_2 -излучениям отсутствует, хотя и имеется некоторая асимметричность со стороны больших углов рассеяния (рис. 2, б, вставка), что показывает наличие остаточных упругих микронапряжений пленки ростового характера. Появление на рентгенограмме запрещенного отражения $(222)_{\text{Si}}$ с $d_0/n = 0.1570 \text{ nm}$ ($2\theta = 58.75^\circ$) и отношением интенсивностей $I(222)/I(111)_{\text{Si}} = 3.11 \cdot 10^{-4}$ свидетельствует о том, что концентрация α - SiO_2 в пленке более чем в 2 раза меньше, чем в Si-подложке. Отсутствие на рентгенограмме диффузного отражения показывает, что выращенная пленка не содержит на поверхности аморфных преципитатов SiO_x . Поэтому естественно предположить, что микроискажения в кремниевой решетке пленки вызваны различием ионных радиусов кремния ($r_{\text{Si}^{4+}} = 0.42 \text{ \AA}$) и олова ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.71 \text{ \AA}$), расположенных в узлах замещения [14].

Кроме того, пологий наклон на правом крыле рефлекса (111) свидетельствует о наличии дефектов типа упаковки в выращенной пленке, на нем четко выделяются еще три селективных рефлекса со слабой интенсивностью. Один из них с $d_0/n = 0.2496 \text{ nm}$ ($2\theta = 36^\circ$) вызван рассеянием рентгеновских квантов от плоскостей (110) кристаллической примесной фазы α - SiO_2 , характерный размер которой составляет 38 nm . Два других рефлекса обусловлены кристаллической решеткой нанокристаллов Sn, различно ориентированных по отношению к подложке. Широкий ($1.75 \cdot 10^{-2} \text{ rad}$) рефлекс (101) с $d_0/n = 0.2797 \text{ nm}$ ($2\theta = 31.9^\circ$) принадлежит фазе Sn с размером нанокристаллитов 8 nm . Другой, менее широкий ($1.16 \cdot 10^{-2} \text{ rad}$) пик (200) с $d/n = 0.2907 \text{ nm}$ ($2\theta = 30.7^\circ$) также принадлежит наночастицам этой фазы с размерами 12 nm . Это обстоятельство указывает на то, что кристаллографические плоскости типа $\{101\}$ и $\{200\}$ частиц выделившейся фазы Sn соприкасаются когерентно с плоскостями $\{111\}$ Si-решетки пленки. В этом случае границы раздела фаз нановыделений Sn и

подложки будут более когерентными, что может вызвать повышение твердости полученной пленки [15]. Если бы изовалентные ионы Sn замещали ионы Si в матричной решетке пленки статистически (однородно), на рентгенограмме не было бы рефлексов от нанокристаллов Sn, а просто выросли бы интенсивности основного рефлекса (111) Si и, возможно, даже его третьего порядка (333). Однако на рентгенограмме наблюдается обратная картина: присутствуют селективные рефлексы от нанокристаллов Sn, образованных в результате сегрегации ионов Sn в локальном дефектном месте Si-подрешетки пленки, например на границах и приграничных областях между блоками (субкристаллитами) и фазами Si–SiO₂ [16]. В этих областях находятся узлы решетки с высоким из-за ненасыщенности химической связи между ионами потенциалом, и замещение матричных ионов Si примесными ионами Sn осуществляется с меньшей энергией, чем в узлах решетки с низким потенциалом в объеме блоков с регулярной структурой и насыщенными связями. К дефектным областям пленки примесные ионы Sn легко доставляются с помощью диффузии, так как скорость диффузии ионов и их молекул по границам раздела фаз и блоков почти на два порядка превышает скорость объемной диффузии этих же ионов [16]. Такой диффузионный процесс способствует быстрому повышению концентрации примесных ионов до предела, необходимого для формирования нанокристаллитов Sn в дефектоспособных областях пленки. Другая причина сегрегации Sn на границах фаз и блоков связана с различием энергий взаимодействия ионов: $E(\text{Sn-Sn}) > E(\text{Si-Sn})$ и $E(\text{Sn-Sn}) > E(\text{Si-Si})$.

Кроме того, существенное различие имеется в параметрах Si-решетки подложки и пленки. Эти параметры определялись перпендикулярно плоскости слоя по структурным линиям (200) и (400) с использованием функции Нельсона–Райли $1/2(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$, экстраполированной к $\theta = 90^\circ$ [12]. Параметры решетки пленки (a_f) и подложки (a_s) составляли $a_f = 0.54383$ nm и $a_s = 0.54342$ nm. Рассогласование постоянных решеток $\xi = 2|a_s - a_f| / (a_s + a_f) = 0.0008$ удовлетворяет критерию когерентности границы раздела фаз. Точность определения межплоскостных расстояний и параметров решетки составляла ~ 0.00001 nm. Кристаллическая решетка Sn объемно центрированная тетрагональная, поэтому она характеризуется двумя параметрами — a и c , значения которых определены через селективные рефлексы (200) и (101), принадлежащие нанокристаллитам Sn, как $a_{\text{Sn}} = 0.5838$ nm и $c_{\text{Sn}} = 0.3186$ nm, что близкие к табличным данным: $a_{\text{Sn}} = 0.5831$ nm и $c_{\text{Sn}} = 0.3182$ nm [12].

4.2. Вольт-амперные характеристики гетероструктур $p\text{-Si-n-Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) при различных температурах. Вольт-амперные характеристики, представленные на рис. 3, регистрировались в температурном интервале 293–453 К. Исследования показали, что с ростом температуры как в прямом,

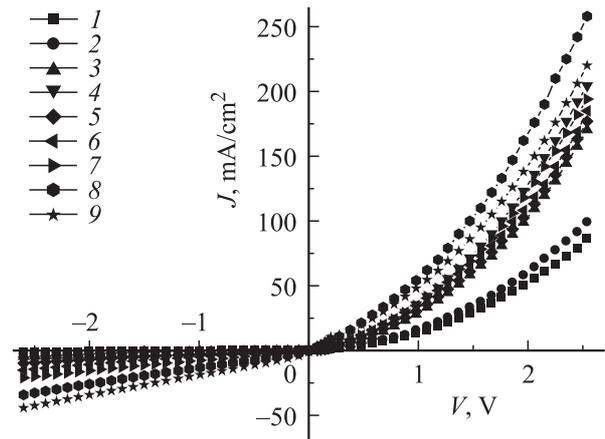


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики гетероструктуры $p\text{-Si-n-Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) при различных температурах. T, K : 1 — 293, 2 — 313, 3 — 333, 4 — 353, 5 — 373, 6 — 393, 7 — 413, 8 — 433, 9 — 453.

так и в обратном направлении плотность тока J растет, но закономерности $J = f(V)$ сохраняются для всех температур. Начальный участок вольт-амперных характеристик (до 0.2 V) хорошо описывается экспоненциальной зависимостью, представленной Стафеевым [17], характерной для так называемого „длинного“ $p\text{-n}$ -структурного диода (т.е. когда $d/L_p > 1$, где d — длина базы, L_p — диффузионная длина неосновных носителей), усовершенствованной в [18] для $p\text{-i-n}$ -структур:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qV}{ckT}\right), \quad (4)$$

$$c = \frac{2b + \text{ch}(d/L_p) + 1}{b + 1}, \quad (5)$$

где $b = \mu_n/\mu_p$ — отношение подвижностей электронов и дырок. Значения показателя c в экспоненте и предэкспоненциального множителя J_0 , вычисленные из данных вольт-амперных характеристик для различных температур, приведены в таблице.

Подвижность основных носителей — электронов, определенная методом Холла, составляла при комнатной температуре $\mu_n \approx 538$ cm²/(V · s). Предполагая, что, как обычно, в материалах группы IV подвижность дырок не на много меньше, чем подвижность электронов, для оценки принимали $b = 3$ [19]. Толщина высокоомной базы $n\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ составляла $d \approx 20$ μm. Зная значения c , из (5) можем найти отношение $d/L_p = 2.1$, которое действительно оказывается больше 1. Затем можно найти величину L_p , которая при 293 К принимает значение $L_p \approx 9.57$ μm. Это позволяет определить произведение подвижности на время жизни неосновных носителей $\mu_p \tau_p = qL_p^2/kT$, значения которого для различных температур приведены в таблице. Как видно из таблицы в интервале температур от 293 до 333 К произведение $\mu_p \tau_p$ слабо зависит от температуры, затем до 453 К оно убывает. Анализ этих данных показывает, что в

Значения показателя c в экспоненте, предэкспоненциального множителя J_0 в соотношении (4), произведения подвижности на время жизни неосновных носителей $\mu_p\tau_p$, удельного сопротивления ρ высокоомного слоя твердого раствора $n - \text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, вычисленные из экспоненциального участка экспериментальных вольт-амперных характеристик при различных температурах

T, K	c	$J_0, \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$\mu_p\tau_p, 10^{-5}\text{cm}^2/\text{V}$	$\rho, 10^5\Omega \cdot \text{cm}$
293	2.78	41	3.62	5.74
313	2.77	63	3.41	3.95
333	2.66	110	3.62	2.32
353	2.62	176	3.57	1.50
373	2.85	286	2.66	1.06
393	2.93	471	2.37	0.69
413	3.23	720	1.86	0.47
433	3.13	1373	1.86	0.26
453	3.18	2043	1.75	0.18

диапазоне температур от 333 до 433 К зависимость $\mu_p\tau_p = f(1/T^{3/2})$ носит линейный характер. Зависимость $\mu_p\tau_p$ от температуры свидетельствует о существенной роли тепловых колебаний кристаллической решетки в механизме рассеяния носителей заряда.

Предэкспоненциальный множитель в (4) описывается выражением [17]

$$J_0 = \frac{kTb \text{ch}(d/L_p)}{2q(b+1)L_p\rho \text{tg}(d/2L_p)}, \quad (6)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, q — элементарный заряд, ρ — удельное сопротивление высокоомной базы. По соотношению (6) были найдены значения удельного сопротивления при различных температурах. Они приведены в таблице, из которой видно, что между подложкой и эпитаксиальной пленкой образуется промежуточный слой из твердого раствора с большим удельным сопротивлением. Удельное сопротивление эпитаксиальной пленки, определенное методом Холла, составляло при комнатной температуре $\sim 0.8 \Omega \cdot \text{cm}$; следовательно, исследованную структуру можно рассматривать как переход $p\text{-Si}-n\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x - n^+-\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) с высокоомной базой $n\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Как известно, удельное сопротивление при данной температуре определяется концентрацией основных носителей (n): $\rho = 1/q\mu_n n$. С учетом рассеяния носителей на тепловых колебаниях решетки на основе данных таблицы была построена зависимость n от температуры (рис. 4, *a*) высокоомной базы $n\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x$. Из рис. 4, *a* видно, что концентрация свободных носителей в высокоомном слое при 293 К имеет значение $\sim 2 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$ и растет с увеличением температуры, достигая $\sim 1 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$ при 453 К. Отсюда следует, что промежуточный слой $n\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, формирующийся между подложкой $p\text{-Si}$ и эпитаксиальной пленкой

$n^+-\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$), является сильно компенсированным материалом и в основном определяет электронные процессы в структуре в целом, в том числе и механизм переноса тока. Расчет концентрации основных носителей по вычисленному удельному сопротивлению дает усредненную оценку. Расчетные точки (рис. 4, *a*) в полулогарифмическом масштабе ложатся на прямую линию, т. е. зависимость $n = f(T)$ носит экспоненциальный характер, что, по всей вероятности, свидетельствует об однородном распределении примесей в исследуемом твердом растворе.

За экспоненциальным участком на всех вольт-амперных характеристиках (рис. 3) следует участок со степенной зависимостью тока от напряжения типа $J \sim V^2$. Когда приложенное напряжение составляет $\sim 2 \text{V}$, электрическое поле в базе исследованной структуры на порядок превышает его значения на начальном экспоненциальном участке вольт-амперной характеристики (где $V < 0.2 \text{V}$). Следовательно, на квадратичном

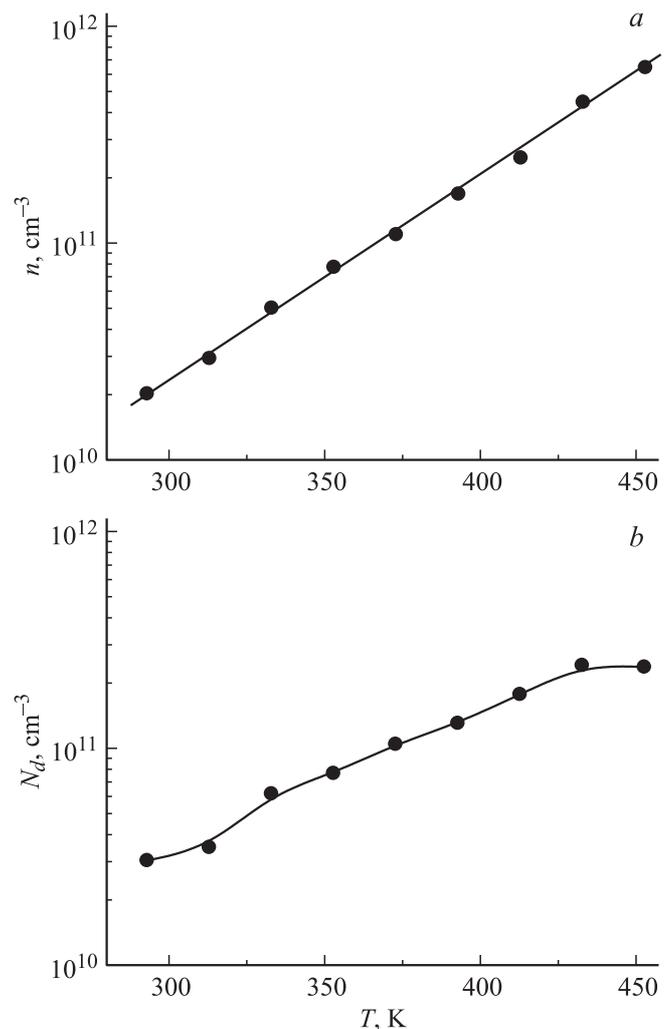


Рис. 4. Зависимость концентрации основных носителей n (*a*) и некомпенсированных донорных центров N_d (*b*) от температуры высокоомного слоя твердого раствора $n\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x$.

участке диффузионным членом можно пренебречь, и ток в основном определяется дрейфовой составляющей. Исходя из этого для описания квадратичного участка вольт-амперной характеристики используем дрейфовый механизм переноса тока в режиме омической релаксации, который реализуется в случае, когда инжектированный объемный заряд меньше заряда нескомпенсированных доноров N_d . В этом случае основное уравнение, описывающее изменение концентрации свободных носителей (n), имеет вид [20]

$$\frac{JN_d}{q(b+1)^2n^2} \frac{dn}{dx} + U = 0, \quad (7)$$

где U — скорость рекомбинации неравновесных носителей.

Решение уравнение (7) в условиях неидеальности инжектирующих контактов, т.е. когда концентрация свободных носителей на p - n - и n - n^+ -переходах определяется как $n(0) \propto \sqrt{J}$ и $n(d) \propto \sqrt{J}$ соответственно. При таких условиях ток через p - n -переход обуславливается не только чисто дырочной, но и электронной составляющей, аналогично ток через n - n^+ -переход определяется не только чисто электронной, но и дырочной составляющей. С учетом этих условий решение уравнения (7) дает следующий вид вольт-амперной характеристики [21]:

$$J = \frac{9}{8} \frac{q\mu_p\tau_p\mu_nN_d}{d^3} V^2. \quad (8)$$

С помощью выражения (8) из квадратичного участка вольт-амперной характеристики на основе данных таблицы была получена зависимость $N_d = f(T)$, которая представлена на рис. 4, б. Видно, что с ростом температуры концентрация нескомпенсированных доноров в высокоомном слое n - $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ растет от $N_d \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ при комнатной температуре до $\sim 2.4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ при 453 К.

Зависимость N_s от температуры показывает, что уровни донорных примесей в n - $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ расположены почти непрерывно по энергиям и их концентрация возрастает с приближением к середине запрещенной зоны.

4.3. Спектральная зависимость фототока гетероструктур p - $\text{Si}-n$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$). Были исследованы спектральные зависимости фототока короткого замыкания гетероструктур p - $\text{Si}-n$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) и контрольных образцов — стандартных кремниевых структур p - $\text{Si}-n$ - Si без примеси Sn — в широком спектральном диапазоне энергий фотонов (E_{ph}). Для полноты поглощения твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ в широком диапазоне спектра излучения были изготовлены гетероструктуры p - $\text{Si}-n$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ с эпитаксиальными слоями n - $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) слоями достаточной толщины ($d \approx 45 \mu\text{m}$).

На рис. 5 представлены спектральные зависимости фототока исследованных структур. Как видно из рис. 5, спектральная область fotocувствительности гетероструктур p - $\text{Si}-n$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) охватывает

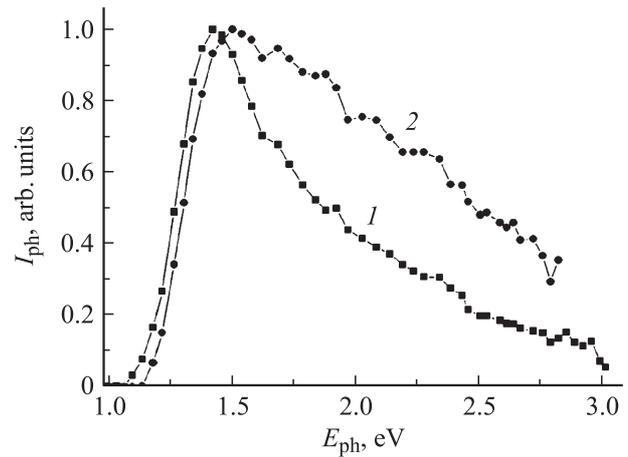


Рис. 5. Спектральные зависимости фототока структур p - $\text{Si}-n$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) (1) и p - $\text{Si}-n$ - Si (2).

широкий диапазон энергий фотонов от 1.06 до 3 eV (кривая 1 на рис. 5) и сдвинута в длинноволновую сторону на величину $\Delta E \approx 0.06 \text{ eV}$ по сравнению с контрольной структурой (кривая 2 на рис. 5). Сдвиг fotocувствительности исследованных структур в длинноволновую сторону обусловлен шириной запрещенной зоны твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$). На основе сдвига fotocувствительности мы оценили ширину запрещенной зоны твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) ($E_{g,\text{SiSn}} = E_{g,\text{Si}} - \Delta E = 1.06 \text{ eV}$, где $E_{g,\text{Si}} = 1.12 \text{ eV}$ — запрещенная зона монокристаллического кремния).

Спад фототока исследованных структур в коротковолновой области спектра излучения обусловлен глубиной залегания разделяющего p - n -перехода, в нашем случае она составляет $45 \mu\text{m}$. Когда длина диффузии неосновных носителей меньше, чем глубина залегания разделяющего барьера, электронно-дырочные пары, генерированные высокоэнергетическими фотонами, в приповерхностной области структуры не доходят до разделяющего барьера и не участвуют в создании фототока, что приводит к уменьшению фототока исследованной структуры в коротковолновой области спектра. Однако нашей целью являлось создание материала, обеспечивающего большую чувствительность в длинноволновой области, чем у обычных кремниевых структур, что и видно из рис. 5.

5. Заключение

Таким образом, выращенные методом жидкофазной эпитаксии твердые растворы $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) имеют совершенную монокристаллическую структуру с кристаллографической ориентацией (111) и размерами субкристаллитов 60 nm. Ионы Sn замещают ионы Si в решетке пленки статистически неоднородно и сегрегируются в дефектных областях пленки: на

границах раздела блоков Si и фаз (нанокристаллов SiO_2 размерами 38 nm) и приграничных областях решетки. Рассогласование постоянных решеток пленки $a_f = 0.54383$ nm и подложки $a_s = 0.54342$ nm составляет $\xi = 2|a_s - a_f|/(a_s + a_f) = 0.0008$, что удовлетворяет критерию когерентности границы раздела фаз.

При жидкофазной эпитаксии твердого раствора между подложкой p -Si и эпитаксиальной пленкой n - $Si_{1-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) формируется компенсированный высокоомный слой с удельным сопротивлением при комнатной температуре $5.74 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. С ростом температуры концентрация свободных носителей в высокоомном слое растет по экспоненциальному закону. Уровни донорных примесей в твердом растворе n - $Si_{1-x}Sn_x$ расположены почти непрерывно по энергиям, и их концентрация возрастает с приближением к середине запрещенной зоны.

Фоточувствительность гетероструктур p -Si- n - $Si_{1-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) охватывает спектральный диапазон энергии фотонов от 1.06 до 3.0 eV и сдвинута в длинноволновую сторону по сравнению с фоточувствительностью обычных кремниевых структур p -Si- n -Si.

Выращенные твердые растворы $Si_{1-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) могут применяться в качестве активного элемента для разработки оптоэлектронных приборов, работающих в инфракрасной области спектра излучения.

Однако следует отметить, что для широкого использования данного твердого раствора в качестве активного элемента оптоэлектронного прибора нужно расширить спектральную область чувствительности в длинноволновом диапазоне, для чего необходимо создать твердые растворы с более высоким содержанием олова. Это должно стать предметом дальнейшего исследования.

Авторы благодарны А.Ю. Лейдерману за ценные советы и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] M.F. Fyhn, J. Lundsgaard Hansen, J. Chevallier, A. Nylandsted Larsen. *Appl. Phys. A* **68**, 259 (1999).
- [2] N. Kobayashi, M. Hasegawa, H. Hayashi, H. Katsumata, Y. Makita, H. Shibata, S. Uekusa. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **396**, 207 (1996).
- [3] Б. Сапаев, А.С. Саидов. Письма в *ЖТФ* **29**, 22, 88 (2003).
- [4] T. Soma, S. Kagaya. *Phys. Status Solidi B* **105**, 311 (1981).
- [5] T. Soma, K. Kamada, H. Matsuo Kagaya. *Phys. Status Solidi B* **147**, 109 (1988).
- [6] V.G. Deibuk, Yu.G. Korolyuk. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* **8**, 1, 1 (2005).
- [7] R. Ragan, K.S. Min, H.A. Atwater. *Mater. Sci. Eng. B.* **87**, 204 (2001).
- [8] P. Möck, Y. Lei, T. Topuria, N.D. Browning, R. Ragan, K.S. Min, H.A. Atwater. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **770**, 1 (2003).
- [9] Yu.G. Korolyuk, V.G. Deibuk, Ya.I. Vyklyuk. *J. Phys. Studies* **8**, 1, 77 (2004).
- [10] М.С. Саидов. *Гелиотехника* **5**, 48 (1997).
- [11] М.С. Саидов. *Гелиотехника* **3**, 52 (1999).
- [12] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронографический анализ. *Металлургия*, М. (1970). 366 с.
- [13] И.Л. Шульпина, Р.Н. Кютт, В.В. Ратников, И.А. Прохоров, И.Ж. Безбах, М.П. Щеглов. *ЖТФ*, **80**, 105 (2010).
- [14] Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. *Химия*, Л., (1983). 232 с.
- [15] А.М. Кривцов, Н.Ф. Морозов. *ФТТ*, **44**, 2158 (2002).
- [16] Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. *Металлургия*, М. (1975). 280 с.
- [17] В.И. Стафеев. *ЖТФ* **28**, 8, 1631 (1958).
- [18] Э.И. Адирович, П.М. Карагеоргий-Алкалаев, А.Ю. Лейдерман. Токи двойной инжекции в полупроводниках. *Сов. радио*, М. (1978). 320 с.
- [19] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников. Энергоатомиздат*, М. (1985). 392 с.
- [20] А.Ю. Лейдерман, М.К. Минбаева. *ФТП* **30**, 10, 1729 (1996).
- [21] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. *Мир*, М. (1973). 416 с.